



TITLE:

化學反應の中間段階の数の決定

AUTHOR(S):

松山, 秀雄 [譯]

CITATION:

松山, 秀雄 [譯]. 化學反應の中間段階の数の決定. 物理化學の進歩 1943, 17(2): 52-62

ISSUE DATE:

1943-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46344>

RIGHT:

化学反応の中間段階の数の決定*

松 山 秀 雄 譯**

一般に化学反応の過程を究明せんとする際に、反応の終局生成物が直接に生ずるものか、或は中間生成物を経て生ずるものであるか、而してもし中間生成物を経て生ずるものとすれば、その中間段階の数は如何程であるか、之等の知識を得ることはこの場合重要なことである、茲に譯述せんとする Kreulen 及び ter Horst の論文*によれば、反応が緩慢な場合には之が可能であつて、その解析方法も極めて簡単である。(譯者)

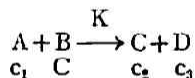
元素の放射性の減衰に關する研究に於て、Rutherford 及び Soddy が初めて用ひた數値の解析方法は著者等によつて度々利用せられた。之に類似した計算法は、Omstein, Janssen Czn., Krijgsman 及び ter Horst¹⁾ によつて液體内の化学反応に初めて適用せられ、Kreulen, Krijgsman 及び ter Horst²⁾ によつて固體と氣體の化学反応にも適用せられた。

茲に問題とする解析方法は、著者等によれば、未知の緩慢反應過程に關する知識を得たい場合に、重要な一つの研究手段であると考へられる。此處では、成分の一つが過剰に存在する様な反應系を考へ、その際存在する種々の可能性に就て、今迄より更に一般的に論議せる結果を述べる。尚ほこの研究方法は、反應次數を決定する通常の計算法と共に今後一般に利用せられるであらう。

先づ一般的方法を論議して、而る後に之を適用した二、三の典型的實例に就て述べる。

I. 一般的方法

先づ次の如き反應形式を考へて見よう。



即ち A なる物質が、過剰に存在する B なる物質と反應し、C, D なる物質が生ずるとする。茲に c_1, C, c_2, c_3 は或る瞬間 t に於ける夫々の濃度で、K は速度恒數である。

この場合 A と B の反應は次の關係式に従ふ。

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -Kc_1C \\ \log_e c_1 &= -Kt + \text{const.} \end{aligned}$$

$t=0$ の瞬間に於て $c_1=c_0$ 及び $c_2=c_3=0$ なる極限條件を入れると、次式が得られる。

$$c_1 = c_0 e^{-Kt}$$

又
$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{dc_3}{dt} = Kc_1 = Kc_0 e^{-Kt}$$

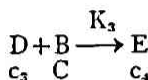
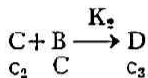
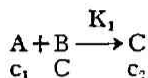
* Rec. Trav., 59, 1165~79 (1940).

** 京都帝國大學理學部化学教室。

之より次式を得る.

$$c_2 = c_3 = c_0(1 - e^{-K_1 t})$$

今度は次の如き連鎖反応を考へて見よう.



茲に c_1, C, c_2, c_3, c_4 は、或る瞬間に於ける A, B, C, D, E の濃度を夫々示し、B 物質は常に過剰に存在するものと考え、 K_1, K_2, K_3 は夫々速度恒数である.

之より次の速度式が得られる.

$$(1) \quad \frac{dc_1}{dt} = -K_1 C c_1$$

$$(2) \quad \frac{dc_2}{dt} = +K_1 C c_1 - K_2 C c_2$$

$$(3) \quad \frac{dc_3}{dt} = +K_2 C c_2 - K_3 C c_3$$

$$(4) \quad \frac{dc_4}{dt} = +K_3 C c_3$$

但し $t=0$ なる時、 $c_1=c_0$ 及び $c_2=c_3=c_4=0$ なる極限條件が存する.

前出の如く (1) 式から、 $c_1 = c_0 e^{-K_1 C t}$ であるから、(2) 式は次の如くなる.

$$\frac{dc_2}{dt} = K_1 C c_0 e^{-K_1 C t} - K_2 C c_2 \quad (2a)$$

今次の等式を考へる.

$$c_2 = A e^{-K_2 C t}$$

但し A は時間 t の或る函数とする. 上式を微分すれば,

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{dA}{dt} e^{-K_2 C t} - A K_2 C e^{-K_2 C t} \quad (2b)$$

(2a) を (2b) に等しいと置くと,

$$\frac{dA}{dt} = K_1 C c_0 e^{(K_2 - K_1) C t}$$

$$A = \frac{K_1}{K_2 - K_1} c_0 e^{(K_2 - K_1) C t} + \text{const.}$$

$$c_2 = A e^{-K_2 Ct} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} c_0 e^{-K_1 Ct} + \text{const. } e^{-K_2 Ct}$$

$t=0$ に對し $c_2=0$ なる条件を入れると、次式が得られる。

$$c_2 = \frac{K_1}{K_2 - K_1} c_0 (e^{-K_1 Ct} - e^{-K_2 Ct})$$

之と同様にして、 c_3 及び c_4 も解き得る。

次に、斯くして得た解式を纏めて書くと、

$$c_1 = c_0 e^{-K_1 Ct}$$

$$c_2 = \frac{K_1}{K_2 - K_1} c_0 (e^{-K_1 Ct} - e^{-K_2 Ct})$$

$$c_3 = K_1 K_2 c_0 \left[\frac{e^{-K_1 Ct}}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)} + \frac{e^{-K_2 Ct}}{(K_2 - K_3)(K_2 - K_1)} + \frac{e^{-K_3 Ct}}{(K_3 - K_1)(K_3 - K_2)} \right]$$

$$c_4 = c_0 \left[1 - \frac{K_2 K_3 e^{-K_1 Ct}}{(K_1 - K_2)(K_1 - K_3)} - \frac{K_1 K_3 e^{-K_2 Ct}}{(K_2 - K_3)(K_2 - K_1)} - \frac{K_1 K_2 e^{-K_3 Ct}}{(K_3 - K_1)(K_3 - K_2)} \right]$$

此處で e の幂を展開すれば、これ等の式は一層取扱ひ易い形に變へられる。即ち、 $K_1 Ct \ll 1$, $K_2 Ct \ll 1$, $K_3 Ct \ll 1$ なる条件が満足される様な t の値に對し次式が得られる。

$$c_1 = c_0 [1 - K_1 Ct + 1/2 (K_1 Ct)^2 - \dots\dots\dots]$$

$$c_2 = c_0 K_1 Ct [1 - 1/2 (K_1 + K_2) Ct + 1/6 (K_1^2 + K_1 K_2 + K_2^2) C^2 t^2 - \dots\dots\dots]$$

$$c_3 = 1/2 c_0 K_1 K_2 C^2 t^2 [1 - 1/3 (K_1 + K_2 + K_3) Ct + 1/12 (K_1^2 + K_2^2 + K_3^2 + K_1 K_2 + K_1 K_3 + K_2 K_3) C^2 t^2 - \dots\dots\dots]$$

$$c_4 = 1/6 c_0 K_1 K_2 K_3 C^3 t^3 [1 - 1/4 (K_1 + K_2 + K_3) Ct + 1/20 (K_1^2 + K_2^2 + K_3^2 + K_1 K_2 + K_1 K_3 + K_2 K_3) C^2 t^2 - \dots\dots\dots]$$

t の値が小なる場合、之と同一の解が次の如くして一層速かに求められる。この方法は前法により正確な解が複雑化する場合でも、より一般的に適用され得る。扱て、前出の如く

$$\frac{dc_1}{dt} = -K_1 C c_1,$$

$$c_1 = c_0 e^{-K_1 Ct} = c_0 \{1 - K_1 Ct + 1/2 (K_1 Ct)^2 - \dots\dots\dots\}$$

$$\frac{dc_2}{dt} = K_1 C c_1 - K_2 C c_2$$

今 c_2 を t の函数として次式で表はす(但し $t=0$ の時 $c_2=0$ である)。

$$c_2 = \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots\dots\dots$$

従つて

$$\frac{dc_2}{dt} = \alpha + 2\beta t + 3\gamma t^2 + \dots\dots\dots$$

$$= K_1 C c_0 (1 - K_1 Ct + 1/2 (K_1 Ct)^2 - \dots\dots\dots) - K_2 C (\alpha t + \beta t^2 + \dots\dots\dots)$$

此の恒等式は t の總ての値に對して成立するから、

$$\alpha = K_1 C_0; 2\beta = -c_0 K_1^2 C^2 - K_2 C\alpha; 3\gamma = 1/2 c_0 K_1^3 C^3 - K_2 C\beta.$$

之より α, β, γ の値を求めると、結局前と同じ解が得られる。即ち

$$c_2 = c_0 K_1 C_1 [1 - 1/2 (K_1 + K_2) Ct + 1/6 (K_1^2 + K_1 K_2 + K_2^2) C^2 t^2 - \dots]$$

c_3, c_4 の場合も之と同様にして計算することが出来る。

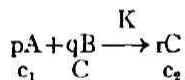
今、例へば有機物の酸化及び還元反應の如く、反應が緩漫に進行するものと考えると、時間 t が餘り大でない値に對しては、 CKt は 1 に比して小であると考へられる。従つて、第一近似として反應生成物に對し次式が成立する。

$$\begin{aligned} c_2 &= c_0 K_1 C t = t \cdot 10^a & \log c_2 &= a + \log t \\ c_3 &= 1/2 c_0 K_1 K_2 C^2 t^2 = t^2 \cdot 10^b & \log c_3 &= b + 2 \log t \\ c_4 &= 1/6 c_0 K_1 K_2 K_3 C^3 t^3 = t^3 \cdot 10^d & \log c_4 &= d + 3 \log t \end{aligned}$$

茲に a, b, d は恒數である。

夫故に、生成物の濃度を對數目盛の上に時間の函數として圖示すると、反應生成物が反應によつて直接に得られるか、或ひは一乃至二の中間段階を経て生ずるかに對應して、正切が夫々 1, 2 及び 3 なる傾斜角をなす直線が第一近似として得られる。

採て、更に複雑な反應形式の場合にも、今と同様な考察を適用することが出来る。例へば次の如き反應を考へる。



この場合、

$$-\frac{dc_1}{dt} = K c_1^p C^q \quad \text{及び} \quad \frac{dc_2}{dt} = \frac{r}{p} K c_1^p C^q.$$

之等を解けば、

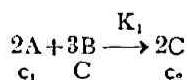
$$c_1 = c_0 (1 - \alpha K t + \beta K^2 t^2 - \dots)$$

$$c_2 = \frac{r}{p} c_0 (\alpha K t - \beta K^2 t^2 + \dots)$$

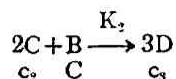
茲に α 及び β は恒數である。

従つてこの場合にも、 Kt の小なる値に對しては第一近似として、反應生成物の濃度 c_2 が時間 t に比例するのである。

今例へば次の如き連續反應を考へる。*)



*) かくる複雑な反應を取扱つたのは、この理論の完全を期する爲めであつて、茲に示した様な 5 分子反應は、物理化学的に見れば實際正しくない事は充分承知の上である。



茲に示した夫々の符號は前出の通りで、B 物質は過剰に存在するものとする。従つて次式が成立する。

$$\frac{dc_1}{dt} = -K_1 c_1^2 C^3; \quad \frac{dc_2}{dt} = K_1 c_1^2 C^3 - K_2 c_2^2 C; \quad \frac{dc_3}{dt} = \frac{3}{2} K_2 c_2^2 C$$

$$c_1 = \frac{c_0}{1 + K_1 c_0 C^3 t}$$

扱て、

$$c_2 = at + \beta t^2 + \gamma t^3 + \dots$$

と置けば、

$$\frac{dc_2}{dt} = a + 2\beta t + 3\gamma t^2 + \dots$$

微分式 $\frac{dc_2}{dt} = K_1 c_1^2 C^3 - K_2 c_2^2 C$ に置換を行へば、次の恒等式が導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{dc_2}{dt} &= K_1 C^3 \left[\frac{c_0}{1 + K_1 c_0 C^3 t} \right]^2 - K_2 C (at + \beta t^2 + \dots)^2 \\ &= K_1 C^3 c_0^2 (1 - 2K_1 c_0 C^3 t + 3K_1^2 c_0^2 C^6 t^2 - \dots) - K_2 C (a^2 t^2 + \dots) \end{aligned}$$

之より a, β, γ を求むれば、

$$a = K_1 C^3 c_0^2; \quad 2\beta = -2K_1^2 c_0^3 C^6; \quad 3\gamma = 3K_1^2 c_0^4 C^9 - K_1^2 K_2 c_0^4 C^7.$$

斯くて $K_1 c_0 C^3 \ll 1$ なる場合には、

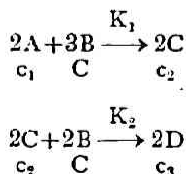
$$c_2 \cong K_1 C^3 c_0^2 t \cong at$$

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{3}{2} K_2 c_2^2 C \cong \frac{3}{2} K_1^2 K_2 C^7 c_0^4 t^2$$

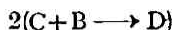
$$c_3 \cong \frac{1}{2} K_1^2 K_2 C^7 c_0^4 t^3 \cong bt^3.$$

夫故に、對數目盛で圖示すれば、最初の生成物は正切が 1 なる傾斜角を有する直線で常に與へられる。然るに第二の生成物は此處では、第一の反應生成物の 2 分子が過剰物質と衝突して生ずるので、その直線は正切が 3 なる傾斜角を有する様である。

次に、



なる反應形式を考へて見る。この際、第二の反應は恐らく



の様に移つてゐる事に注意すれば、この場合には、 $c_2 \cong at$ 及び $c_3 \cong bt^2$ となり、對數的に圖示すればその正切は 1 及び 2 となる。

それ故、一般に次の如く言ふことが出来る。即ち、直線の傾斜角が 1 なる正切を有するならば、生成が直接的であることを示す。若し傾斜角の正切が之より大であるならば、生成は中間段階を経て起ることを示し、その際正切が 2 ならば明かに第二の段階を示すが、正切が 3 の場合は第三の段階を示すか、或は第二の段階を示す。後者の場合は最初の生成物の二分子が反應する場合である。

若し反應によつて種々の物質、例へば C, D, E が連續的に生成せられる場合、夫々の生成量を時間の函数として對數目盛で圖示した結果がすべて直線であつて、それ等の傾斜角の正切が夫々 1, 3, 4 であるならば、かゝる際に D 物質は確かに物質の生成後に生成され、E 物質は最後の反應生成物であると言ひ得る。又若し、ある物質の時間的生成量が分數の冪を有することが判明すれば、その物質が反應過程の若干の段階で生ずる可能性を示すものである。然しかゝる場合には一應實驗誤差を考慮に入れるべきであつて、殊に比較的大なる正切の場合には完全數からの偏倚は容易に起り得ることに留意すべきである。

觸媒を添加しても反應形式に變化はない。従つてこの場合には元の反應の正切と同一の正切が當然得られる筈である。もしこの際正切の値が變化すれば、添加物質が反應形式に何等かの影響を及ぼしたことを示す。

茲に強調して置かねばならぬことは、この方法で中間段階の數を推定する場合に、見出される反應はすべて、その速度恒數が略々同じ大きさのものに限られることである。

II. 若干の典型的實例

次に少しく具體的な場合を考へて見よう。先づ固體と氣體の反應、次に液體と氣體の反應、最後に液相系の反應の實例に就て述べる。

A. 固體と氣體の反應

Chukhanov²⁾ は、空氣中に懸濁した木炭の高温酸化に於ける CO と CO₂ の生成に就て研究した。CO と CO₂ の濃度變化は夫々反應時間の函数として實測され、反應時間には、その懸濁物が反應室に滯留する時間採つた。尚ほ測定は 600°, 650° 及び 675°C で行はれた。その原報に粗雑に描かれてゐる圖形より、著者等は以下に記す如き數値を推定した。

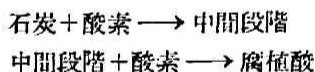
反應時間 秒	CO ₂ の 濃 度			CO の 濃 度		
	600°C	650°C	675°C	600°C	650°C	675°C
1.1	0.5	0.9	1.3	0.05	0.09	0.13
1.6	0.6	1.1	1.8	0.08	0.13	0.20
2.1	0.8	1.5	2.0	0.09	0.16	0.23
3.1	1.1	1.8	2.3	0.13	0.26	0.38
4.1	1.8	3.3	4.7	0.26	0.43	0.58
6.2	2.2	4.1	5.8	0.28	0.49	0.66

此の表を用ひ、 CO_2 及び CO の濃度を時間の函数として對數的に圖示したのが第一圖である。この際これ等の實驗に於ける實驗誤差が可成の値になることを考慮するならば、 CO_2 及び CO の生成は何れも、對數目盛では正切が1なる傾斜角をなして進行してゐることが判る。この事實は、兩氣體共最初の反應生成物として生成されることを意味してゐる。Chukhanov 自身も“ CO と CO_2 は活性化木炭の酸化に於て同時的に生ずる最初の生成物である”と結論してゐるが、この事は上記の如く著者等の解析方法によつても充分に確證されたのである。

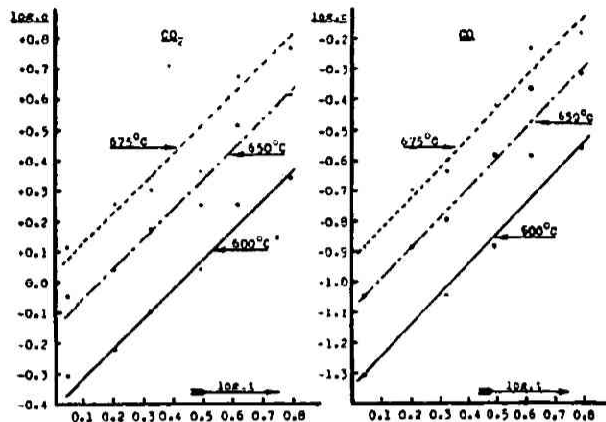
固体と氣體の反應の第二の實例として石炭の coalification degree (炭化度) に関する著者等の研究を述べる。この研究に於ては、標準

條件の下に石炭の酸素酸化によつて生ずる腐植酸 (humic acid) の生成を調べた。その實驗結果より、腐植酸の生成量と反應時間の對數的關係を求めると、少くとも短時間の間は直線で表はされることが判つた。更に長時間になると、近似式を求めた際無視せる項に原因する不一致が豫期の如く現はれて来る。

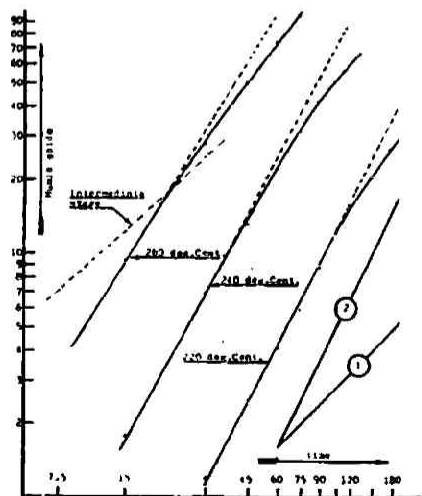
Coalification degree が一定なる石炭に就ては、傾斜角は短時間その正切が2である結果を得た。この事實より次の如く推定することが出来る。即ちこの石炭より腐植酸の生成は、次の二段階によつて起ると考へる。



この假定が果して正しいか否かは、次の如くして確かめることが出来る。先づ若干時間石炭を酸化し、而る後生成した腐植酸を取除く。次に再びその石炭を酸化する。この第二の酸化に於ては、腐植酸は未酸化の石炭から勿論生ずるが、又第一の酸化中に生成し、且つ第二の酸化の際に尚ほ殘存してゐる中間生成物からも生じて来るであらうと考へられる。實際、第二の酸化に際しては第一の酸化の場合より、同時に生成されて来る腐植酸の量が一層多いことを認めた。この殘存せる中間生成物より第二の酸化中に生ずる腐植酸の量は、第一及び第二の酸化に於て生成せられる腐植酸の差を求めて計算することが出来る。この量を反應時間に對し圖示すると、豫想通り正切が1なる傾斜角をもつ直線が得られた。以上の研究結果を圖形的に示せば第二圖の如くである。



第一圖 活性化木炭の酸化

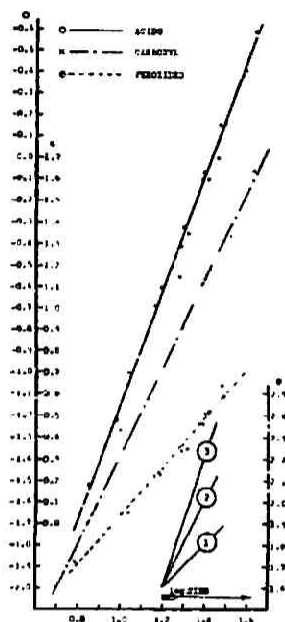


第二圖 石炭の酸化

B. 液體と氣體の反應

此處では完全に水素添加せる鑛油の酸素による酸化に關する 著者等の研究を例として擧げる。⁵⁾ この際生ずる peroxides, carbonyl groups 及び acids を酸化時間の函数として實測し、夫々の場合に對し傾斜角の正切を求むれば、peroxides = 1.1, carbonyl groups = 2.0, acids = 2.7 (3 に近い) となる。

一方、この場合の酸化段階は peroxides—carbonyl groups—acids の順に連續してゐることが別に知られてゐるから、上に求めた正切の値は 著者等のこの推定が正しいことを立派に證明したものである。今この研究に於て得た實測値を圖形的に示せば第三圖の如くである。



第三圖 完全に水素添加せる鑛油の酸化

C. 液相に於ける反應

上述の A 及び B に於ける實例は、比較的複雑な物質(石炭及び鑛油)の反應に關するものであつた。夫故、著者等の理論を更に吟味するために、化學的に純粋な物質に就いて次の三種の反應を調べた。即ち

1. 0.1 n アルコール・加里による醋酸エチルの鹼化、
2. 重クロム酸加里—硫酸による蟻酸の酸化、
3. 重クロム酸加里—硫酸によるグリセリンの酸化、

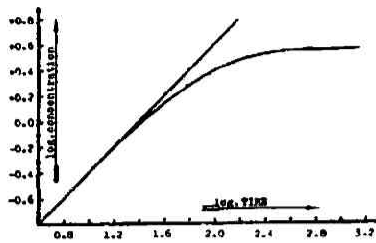
C1. 醋酸エチルの鹼化

20°C に於て 640 mg の醋酸エチルを 450 cm³ の 0.077 n アルコール・加里で鹼化した。鹼化價は 17.1 mg KOH/20 cm³ 溶液に對應する。時間を変へてこの溶液 20 cm³ を取出し、0.1 n の鹽酸 20 cm³ を加へて反應を止め、之を 0.086 n KOH で滴定して反應によつて消費せる KOH 量を決めた。かくして第一表の数値が得られる。

第一表

時間 分	時間の log	消費せる 0.086 n KOH の cm ³	消費量の log	時間 分	時間の log	消費せる 0.086 n KOH の cm ³	消費量の log
5	0.699	0.20	-0.699	90	1.954	2.33	0.367
7½	0.875	0.30	-0.523	120	2.079	2.70	0.431
10	1.000	0.40	-0.398	180	2.255	3.15	0.498
15	1.176	0.50	-0.301	240	2.380	3.30	0.519
20	1.301	0.70	-0.155	300	2.477	3.45	0.538
30	1.477	1.10	0.041	360	2.556	3.50	0.544
45	1.653	1.45	0.161	1440	3.158	3.55	0.550
60	1.773	1.90	0.279				

第一表の数値を圖示すれば第四圖を得る。生成物の濃度を時間の函数として表はすこの直線が、短時間正切が 1 なる傾斜角をなすことは、この場合中間段階が存在しないことに依つて明かである。



第四圖 醋酸エチルの酸化

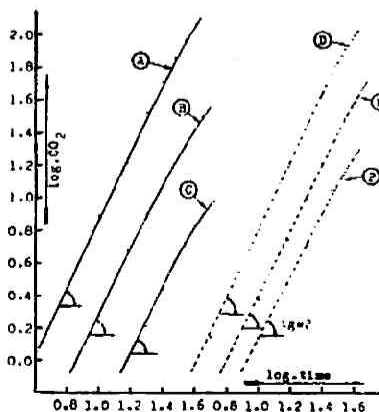
C2. 重クロム酸加里—硫酸による蟻酸の酸化

実験には 49.8% の蟻酸 (比重 1.118) を用ひ、次の如き 6 種の実験を 20°C で行つた。実験 A, B, C では $K_2Cr_2O_7$ 12½ g, 濃 H_2SO_4 10 cm³; 蟻酸を夫々 20, 5, 1.25 cm³ 用ひ、水の全量を 250 cm³ とした。又実験 D, E, F では $K_2Cr_2O_7$ 3.125 g, 濃 H_2SO_4 2½ cm³, 蟻酸を夫々 160, 80, 40 cm³ 用ひ、水の全量を 250 cm³ とした。

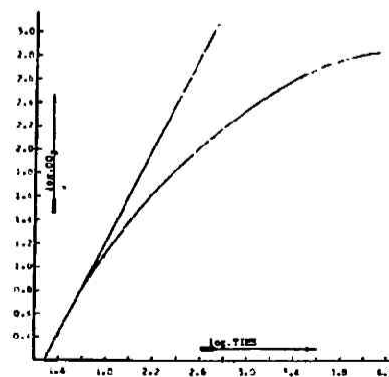
この反応液に窒素を一定速度で流し、出て来た氣體を $CaCl_2$ で乾燥した後、生成せる CO_2 を曹達石灰管で吸収させる。斯くして得られた數値を第二表に示す。

第二表

時間 分	log 時間	實驗 A		實驗 B		實驗 C		實驗 D		實驗 E		實驗 F	
		CO_2 (mg)	log CO_2	CO_2 (mg)	log CO_2	CO_2 (mg)	log CO_2	CO_2 (mg)	log CO_2	CO_2 (mg)	log CO_2	CO_2 (mg)	log CO_2
5	0.699	1.4	0.146	—	—	—	—	1.4	0.146	—	—	—	—
10	1.000	7.0	0.845	1.9	0.279	—	—	6.4	0.806	2.4	0.380	1.4	0.146
15	1.176	17.4	1.201	4.8	0.681	1.0	0.000	15.8	1.199	5.6	0.748	3.0	0.477
20	1.301	33.8	1.529	8.2	0.914	1.6	0.204	28.8	1.459	10.2	1.009	5.2	0.716
25	1.398	51.8	1.714	11.8	1.072	2.8	0.447	45.2	1.655	16.8	1.225	8.2	0.914
30	1.477	72.4	1.860	16.5	1.218	4.2	0.623	63.6	1.803	23.6	1.373	11.2	1.050
35	1.544	95.2	1.979	21.1	1.324	5.4	0.732	83.2	1.920	31.2	1.494	14.6	1.164
40	1.602	119.8	2.079	26.3	1.420	6.8	0.833	104.2	2.018	39.4	1.596	18.6	1.270
45	1.653	—	—	32.0	1.505	8.0	0.903	—	—	48.0	1.681	—	—
50	1.699	—	—	—	—	9.2	0.964	—	—	—	—	—	—



第五圖 蟻酸の酸化

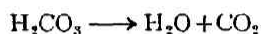
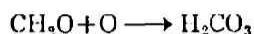


第六圖 長時間に亘る蟻酸の酸化

第二表の数値を図示すれば第五図が得られる。図中の直線はすべて正切が2なる角をなし、傾斜し、而かも或る場合には蟻酸が、他の場合には $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (酸素) が過剰に存在してゐるに拘らず、その傾きは全く濃度に無関係である。

濃度は同一にし、温度のみを変へて同様な実験を行つた處、反應速度に於ける變化は直線の平行變移として表はされた。この反應の性質上、觸媒による影響も之と同様に表はされるものと考へられる。

此處で正切が2として得られた事は、この反應に於て CO_2 が一つの間段階を経て生成されることを示す。之は次の反應形式によつて無理なく説明されるであらう。

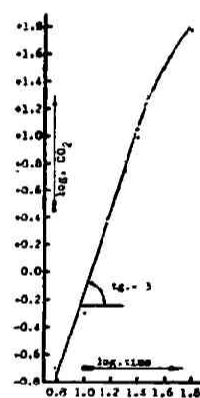


次に實驗 C を長時間に亘つて行ひ、得られた數值*を圖示すれば第六圖の如くなる。

C3. 重クロム酸加里—硫酸によるグリセリンの酸化

實驗は比重 1.2235 (約37%) のグリセリンを用ひ行つた。實驗條件は $K_2Cr_2O_7$ 12.5 g, 水 250 cm^3 , 濃 H_2SO_4 10 cm^3 , グリセリン 5 cm^3 で、温度は 10°C である。 CO_2 の生成は蟻酸の酸化の場合と同様にして實測した。その數値を挙げれば第四表の如し。

この數値を圖示したものが第七圖である。得られた直線の傾斜角の正切は3であるから、目下の實驗條件では CO_2 はグリセリンの酸化に於ける第三の生成物である。この場合二つの中間段階の存在は非常に可能性のあることであるが、之等が如何なるものであるかは有機化學者の判斷に俟つ。



第七圖
グリセリンの酸化

第 四 表

時 間 分	log 時間	mg CO_2	log CO_2	時 間 分	log 時間	mg CO_2	log CO_2
6	0.778	0.2	-0.699	30	1.544	24.0	1.380
10	1.000	0.5	-0.301	40	1.602	30.7	1.487
15	1.176	2.5	0.398	45	1.653	37.7	1.576
20	1.301	5.6	0.748	50	1.699	44.2	1.645
25	1.398	11.2	1.049	55	1.740	50.7	1.705
30	1.477	17.1	1.233	60	1.778	56.8	1.754

* この數値を示せる第三表(20分~12960分)は割愛せり(譯者)。

文 献

- | | |
|--|--|
| 1) L. S. Ornstein, C. Janssen Czn., C. Krijgsman
及 D. Th. J. ter Horst, <i>Physica</i> 2, 3, 201
(1935). | 3) Z. Chukhanov, <i>Fuel</i> 19, 17 (1940). |
| 2) D. J. W. Kreulen, C. Krijgsman 及 D. Th. J.
ter Horst, <i>Fuel</i> 17, 243 (1938). | 4) D. J. W. Kreulen, <i>Chem. Weekblad</i> 36, 870
(1939). |
| | 5) D. J. W. Kreulen 及 D. Th. J. ter Horst, <i>J.
Inst. Petroleum</i> 26, (1940). |